

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 1999 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04513970 ****Image available****
COPOLYMER COMPOSITION AND RESIN ARTICLE COATED THEREWITH

PUB. NO.: 06-157870 [JP 6157870 A]
PUBLISHED: June 07, 1994 (19940607)
INVENTOR(s): YAMAOKA HIROAKI
 SANO SHIHO
 OTA TAKAYUKI
APPLICANT(s): MITSUBISHI KASEI CORP [000596] (A Japanese Company or
 Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 04-339774 [JP 92339774]
FILED: November 26, 1992 (19921126)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain the subject composition which can render a resin article permanently antistatic and water-repellent by mixing a number of specified copolymers with a binder resin in a specified ratio.

CONSTITUTION: The objective copolymer composition comprises 10-90wt.% copolymer comprising repeating units of formula I (wherein R(sup 1) is 1-20C alkyl or aralkyl; R(sup 2) is an aliphatic hydrocarbon group; R(sup 4) is H or CH(sub 3); (n) is 2-200; R(sup 3) is a group of any one of formulas II-VI (wherein R(sup 5) is 1-20C alkyl, H or halogen; (m) is 1-4; (l) is 1-10; and the CONH unit adjoins to the O unit of the CO-R(sup 2)-O unit in formula I to form a urethane bond)) and repeating units of formula VII (wherein R(sup 6) is R(sup 4); Xa is an ionic residue having a quaternary ammonium salt group or a metal salt group) in a specified weight ratio and having a specified intrinsic viscosity, 0.1-10wt.% copolymer comprising repeating units of formula I and repeating units of formula VIII (wherein Xb is a 4-20C perfluoroalkylated group) in a specified weight ratio and having a specified intrinsic viscosity, and 5-90wt.% (the total being 100wt.%) binder resin (e.g. thermosetting resin).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-157870

(43)公開日 平成6年(1994)6月7日

| (51)IntCl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|-------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 0 8 L 57/12 | LMH | 7242-4 J | | |
| C 0 8 F 214/18 | MKK | 9166-4 J | | |
| C 0 8 L 27/18 | LEU | 9166-4 J | | |
| 33/04 | L J A | 7921-4 J | | |
| C 0 9 D 5/00 | PPG | 6904-4 J | | |

審査請求 未請求 請求項の数5(全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-339774

(22)出願日 平成4年(1992)11月26日

(71)出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 山岡 弘明

神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(72)発明者 佐野 志穂

神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(72)発明者 太田 隆之

神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 岡田 数彦

(54)【発明の名称】 共重合体組成物および当該組成物を塗布した樹脂製品

(57)【要約】

【目的】樹脂製品に対して高い帯電防止性と撥水性とを長期的に付与することが出来、且つ、樹脂製品からのブリードアウトが少なく、しかも、光学特性と機械的特性にも優れた共重合体組成物および当該組成物を塗布した樹脂製品を提供する。

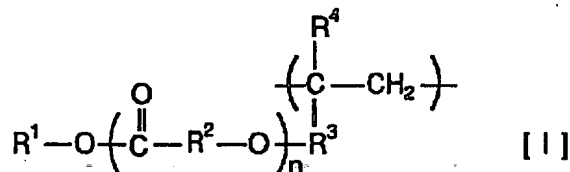
【構成】(a) ポリエステルマクロマーと4級アンモニウム塩基を有するビニル系単量体から誘導される特定構造の高分子量帯電防止剤、(b) ポリエステルマクロマーとパーフルオロアルキル基含有基を有するビニル系単量体から誘導される特定構造の高分子量撥水剤、(c) バインダー樹脂を含有する共重合体組成物および当該組成物を塗布した樹脂製品。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 下記の一般式 [I]、[IIa] で表される繰り返し単位から成り、[I] と [IIa] の比率が重量比で 10 : 90 ~ 90 : 10 の範囲にあり、且つ、極限粘度 η_{inh} が 0.02 以上の共重合体と、

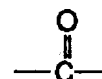
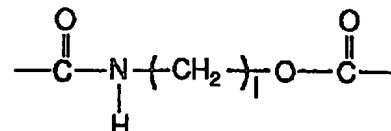
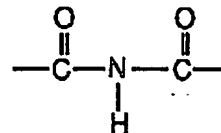
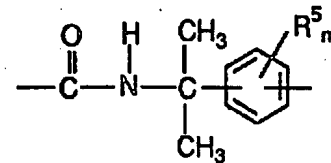
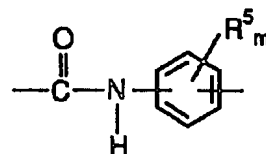
(b) 下記の一般式 [I]、[IIb] で表される繰り返し単位から成り、[I] と [IIb] の比率が重量比で 10 : 90 ~ 90 : 10 の範囲にあり、且つ、極限粘度 η_{inh} が 0.02 以上の共重合体と、(c) バインダー樹脂とを含有する共重合体組成物であって、各成分の含有量が、共重合体 (a) : 10 ~ 90 重量%、共重合体 (b) : 0.1 ~ 10 重量%、バインダー樹脂 (c) : 5 ~ 90 重量% (但し、各成分の合計量は 100 重量%) であることを特徴とする共重合体組成物。

【化1】

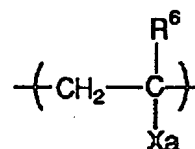


上記の一般式 [I] 中、 R^1 は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基またはアラルキル基、 R^2 は脂肪族炭化水素基、 R^4 は水素原子またはメチル基、 n は 2 ~ 200 の整数を表し、 R^3 は下記に示される何れかの基を表し、これらの基において、 R^5 は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、水素原子またはハロゲン原子、 m は 1 ~ 4 の整数、 l (エル) は 1 ~ 10 の整数を表す。そして、 $-CONH-$ 部は、一般式 [I] 中の $-CO-R^2-O-$ 部の $-O-$ と隣接してウレタン結合を形成する。

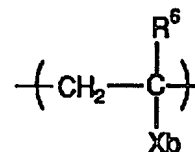
【化2】



【化3】



[IIa]



[IIb]

上記の一般式 [IIa]、[IIb] 中、 R^6 は水素原子またはメチル基、 Xa は 4 級アンモニウム塩または金属塩を有するイオン性残基を表し、 Xb は炭素数 4 ~ 20 のパーフルオロアルキル基含有基を表す。

【請求項2】 請求項1に記載の共重合体組成物の塗膜を樹脂製品の表面に形成して成ることを特徴とする樹脂製品。

40 【請求項3】 樹脂製品がフィルム又はシートである請求項2に記載の樹脂製品。

【請求項4】 バインダー樹脂が熱硬化性樹脂である請求項2に記載の樹脂製品。

【請求項5】 バインダー樹脂が紫外線硬化型樹脂である請求項2に記載の樹脂製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、帯電防止性と撥水性とを併せ持つ共重合体組成物および当該組成物を塗布した樹脂製品に関するものであり、詳しくは、樹脂製品に対

して高い帯電防止性と撥水性とを長期的に付与することが出来、しかも、樹脂製品からのブリードアウトが少なく共重合体組成物および当該組成物を塗布した樹脂製品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、高分子シート又はフィルム（以下、「樹脂基材」と言う）は、電気絶縁性に優れて帯電し易いため、ホコリが付着し、外観が損なわれるばかりか、静電気による様々なトラブルを惹起する。また、OA機器などの電気製品に使用された場合には、蓄積した静電気により誤動作が惹起され易い。

【0003】従来、樹脂基材の帯電防止方法として、樹脂基材の表面に界面活性剤（帯電防止剤）を塗布する方法が知られている。斯かる方法は、簡便で速効性を有するが、樹脂基材の面が粘着性を帯びる言う欠点があり、また、容易に帯電防止剤が剥落して耐久性に欠けると言う問題がある。

【0004】一方、長期にわたって安定した帯電防止性能を得る方法として、帯電防止剤を予め樹脂自体に練り込む方法が採用されている。練り込み法は、上記の塗布法と異なり、表面の帯電防止剤層が失われても、濃度勾配によって内部の帯電防止剤が表面に拡散し、新たな帯電防止剤層が形成されるため、帯電防止性能を長期的に維持し得ると言われている。

【0005】しかしながら、練り込み法は、帯電防止剤が表面へブリードアウトすることを前提としているため、しばしば、塗布法の場合と同様の問題がある。すなわち、帯電防止剤が練り込まれた樹脂基材の表面は汚染され易いため、しばしば、樹脂基材の表面の水拭きを行う必要があるが、斯かる水拭きにより表面の帯電防止剤層が失われ、一時的にはあるが、帯電防止性が失われる。

【0006】上記の諸問題を解決するため、帯電防止性を有するモノマーと種々のモノマー又はマクロモノマーとを共重合した高分子量帯電防止剤を塗布する方法が提案されている。しかしながら、従来の高分子量帯電防止剤は、樹脂基材への密着性が不十分であって、相溶性と帯電防止性とを高いレベルで両立させることは困難であり、更なる改良が望まれている。本発明者等は、先に、ポリエステルマクロマーとビニル系単量体の共重合体を提案した（特開平4-161415号）。この共重合体は、高分子量帯電防止剤として極めて有用であるが、樹脂基材に対する接着性あるいは塗布性が十分ではない。

【0007】また、樹脂基材に撥水性を付与する方法として、撥水剤としてシリコン樹脂やフッ素樹脂などの表面エネルギーの低いポリマーを塗料に添加して樹脂基材の表面に塗布する方法が知られている。しかしながら、斯かる方法では、十分な撥水性を得るために多量の撥水剤を塗料に添加する必要があり、その結果、樹脂基材表面の接着性が低下すると言う問題がある。更には、

帯電防止剤と撥水剤とを併用した場合、両者の相溶性が低下して樹脂製品の外観が低下すると言う問題がある。

【0008】

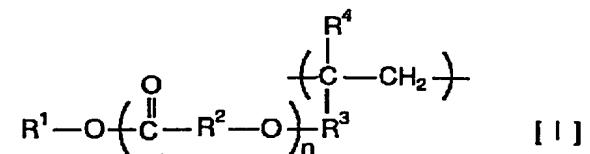
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、樹脂製品に対して高い帯電防止性と撥水性とを長期的に付与することが出来、且つ、樹脂製品からのブリードアウトが少なく、しかも、光学特性と機械的特性にも優れた共重合体組成物および当該組成物を塗布した樹脂製品を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の第1の要旨は、(a) 下記の一般式【I】、【IIa】で表される繰返し単位から成り、【I】と【IIa】の比率が重量比で10:90~90:10の範囲にあり、且つ、極限粘度 η_{inh} が0.02以上の共重合体と、(b) 下記の一般式【I】、【IIb】で表される繰返し単位から成り、【I】と【IIb】の比率が重量比で10:90~90:10の範囲にあり、且つ、極限粘度 η_{inh} が0.02以上の共重合体と、(c) バインダー樹脂とを含有する共重合体組成物であって、各成分の含有量が、共重合体(a):10~90重量%、共重合体(b):0.1~10重量%、バインダー樹脂(c):5~90重量%（但し、各成分の合計量は100重量%）であることを特徴とする共重合体組成物に存する。

【0010】

【化4】

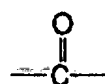
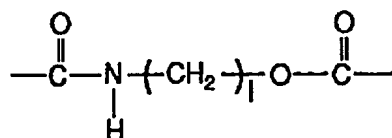
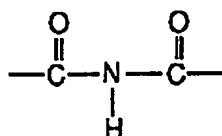
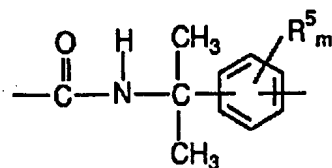
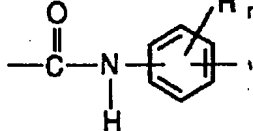


上記の一般式【I】中、 R^1 は炭素数1~20のアルキル基またはアラルキル基、 R^2 は脂肪族炭化水素基、 R^4 は水素原子またはメチル基、 n は2~200の整数を表し、 R^3 は下記に示される何れかの基を表し、これらの基において、 R^5 は、炭素数1~20のアルキル基、水素原子またはハロゲン原子、 m は1~4の整数、 l

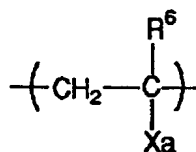
(エル)は1~10の整数を表す。そして、 $-CONH-$ 部は、一般式【I】中の $-CO-R^2-O-$ 部の $-O-$ と隣接してウレタン結合を形成する。

【0011】

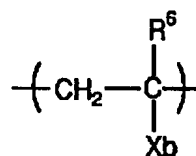
【化5】



【0012】
【化6】



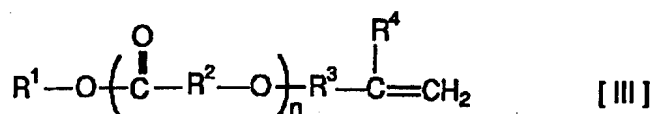
【IIa】



【IIb】

30

*



【0018】（一般式【III】で表されるポリエステルマクロモノマーについて）一般式【III】中、 R^1 は、炭素数1～20のアルキル基またはアラルキル基、 R^2 は、脂肪族炭化水素基を表す。 R^2 としては、分岐または直鎖状の炭素数3～8の脂肪族炭化水素基が好ましく、具体的には、下記に記載の脂肪族炭化水素基が挙げられる。これらは、後述するラクトン化合物の開環重合によるポリエステルの脂肪族炭化水素基に相当する。

【0019】
【化8】

上記一般式【I】、【II】、【III】、【IV】中の R^1 は水素原子またはメチル基、 Xa は4級アンモニウム塩または金属塩を有するイオン性残基を表し、 Xb は炭素数4～20のパーフルオロアルキル基含有基を表す。

【0013】また、本発明の第2の要旨は、第1の要旨に係る共重合体組成物の塗膜を樹脂製品の表面に形成して成ることを特徴とする樹脂製品に存する。

【0014】以下、本発明を詳細に説明する。先ず、本発明の共重合体組成物について説明する。本発明の共重合体組成物は、共重合体（a）、共重合体（b）及びバインダー樹脂（c）を含有する。そして、共重合体

（a）は高分子量帯電防止剤として、共重合体（b）は高分子量撥水剤として作用する。

【0015】共重合体（a）は、前記の一般式【I】、【IIa】で表される繰り返し単位から成り、【I】と【IIa】の比率が重量比で10：90～90：10の範囲にあり、且つ、極限粘度 η_{inh} が0.02以上の共重合体である。

【0016】共重合体（a）は、通常、下記一般式【II I】で表されるポリエステルマクロモノマーと下記一般式【IVa】で表されるビニル系単量体をラジカル開始剤の存在下に共重合させることによって得られる。

【0017】
【化7】

(5)

特開平6-157870

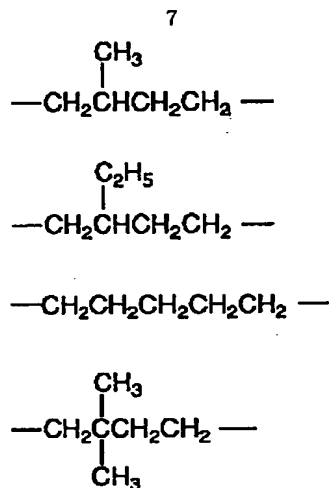
8

【0022】一般式【III】中、 R^4 は水素原子またはメチル基であり、前記の R^3 が $-\text{CO}-\text{NH}-$ 基を有する基の場合は、 R^4 としてはメチル基が好ましい。また、 n は2～200の整数を表し、ポリエステル構造の重合度を表す。好ましい n は2～100、特に好ましい n は2～50である。特に好適なポリエステルマクロモノマーは、次の通りである。

【0023】

【化10】

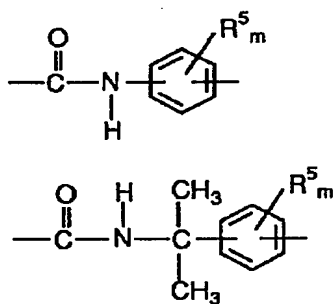
10



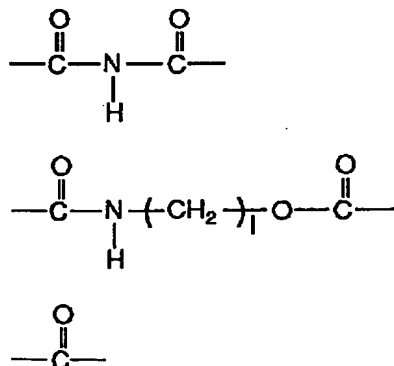
【0020】一般式【III】中、 R^3 は下記に示される何れかの基を表す。そして、これらの基において、 R^5 は、炭素数1～20のアルキル基、水素原子またはハロゲン原子、 m は1～4の整数、 l (エル) は1～10の整数を表す。そして、 $-\text{CONH}-$ 部は、一般式【I】中の $-\text{CO}-R^2-\text{O}-$ 部の $-\text{O}-$ と隣接してウレタン結合を形成している。

【0021】

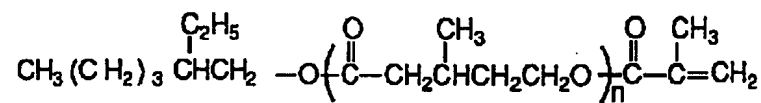
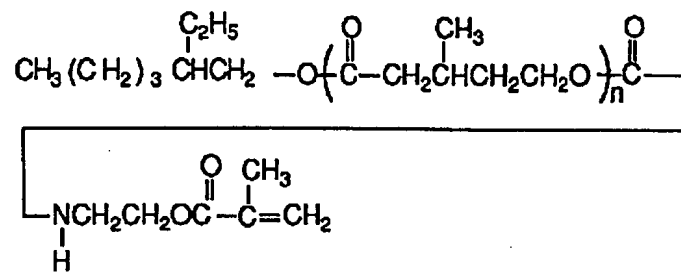
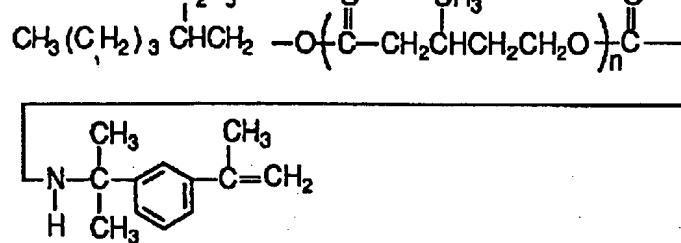
【化9】



30

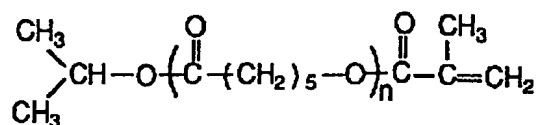
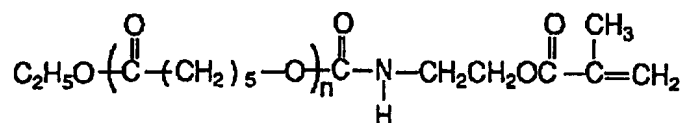
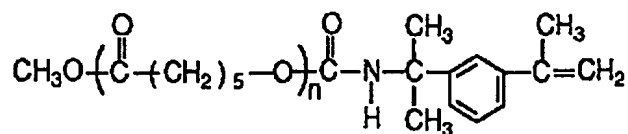
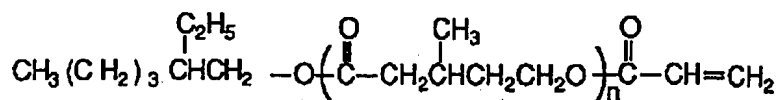


40



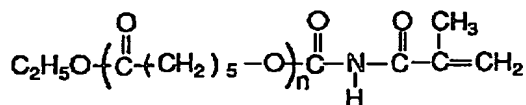
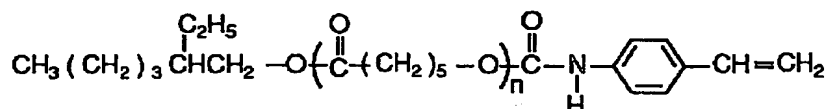
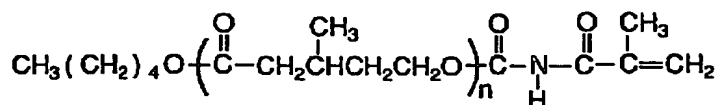
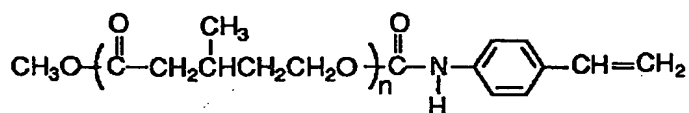
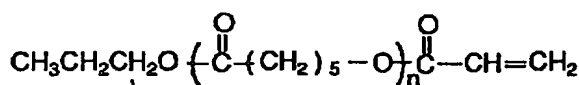
【0024】

20【化11】



【0025】

【化12】



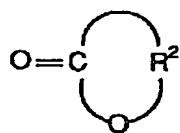
【0026】一般式【III】で表されるポリエステルマクロモノマーは、通常、以下の2工程により製造される。

(1) 第1工程

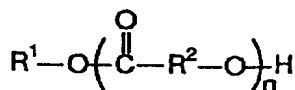
本工程において、 R^1-OH (R^1 は前記一般式【I】におけるのと同義) で表されるアルコール化合物を開始剤とし、下記的一般式【V】で表されるラクトン化合物を開環重合して下記的一般式【VI】で表されるポリエステルアルコールを得る (各一般式における R^1 は前記一般式【I】におけるのと同義、 n は2〜約200の整数)。

【0027】

【化13】



【V】



【VI】

【0028】上記のアルコール化合物としては、メタノール、 n -ブタノール、 n -ヘキサノール、 n -オクタノール、2-エチルヘキサノール等が好ましい。また、ラクトン化合物としては、炭素数3〜8のラクトンが好ましく、特に、 ϵ -カプロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 β -エチル- δ -バレロラクトンが好ましい。

【0029】上記の反応は、通常、触媒の存在下に行わ

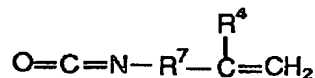
れる。そして、触媒としては、ラクTONの開環重合に使用される公知の触媒、例えば、硫酸、リン酸などの鉱酸、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、 n -ブチルリチウム等のアルキル金属化合物、チタンテトラブトキシド等の金属アルコキシドを使用することが出来る。

【0030】上記の反応は、無溶媒で行い得るが、必要に応じて溶媒を使用してもよい。溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、四塩化炭素などを使用することが出来る。反応温度は通常0〜200℃、反応時間は通常10分から30時間の範囲である。また、一般式【VI】中の n は、重合度であり、開始剤とラクTON化合物のモル比によってコントロールすることが出来る。

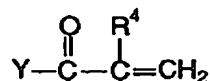
【0031】(第2工程) 本工程において、一般式【V】で表されるポリエステルアルコールと下記的一般式【VII】で表される化合物または下記的一般式【VIII】で表される化合物とを反応させる。

【0032】

【化14】



【VII】



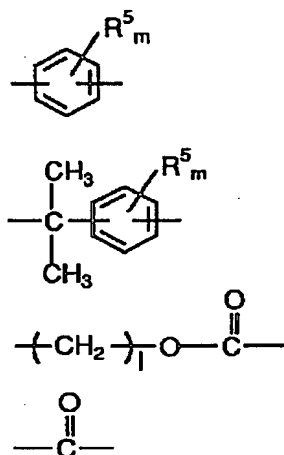
【VIII】

【0033】上記の一般式【VII】中、 R^4 は、前記一般式【I】におけるのと同義であり、 R^7 は、下記に示

される何れかの基を表し、これらの基において、 R^5 、 m 、 l (エル) は、前記一般式 [I] におけるのと同義である。

【0034】

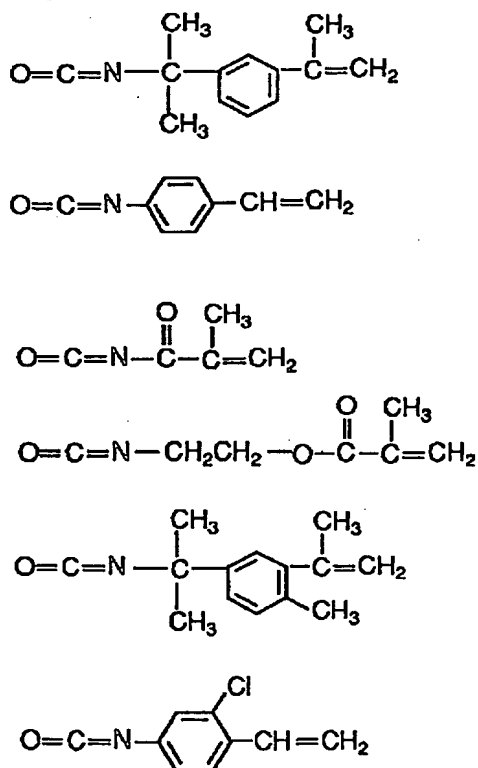
【化15】



【0035】一般式 [VII] で表される化合物の具体例 20
としては、例えば、下記の化合物が挙げられる。

【0036】

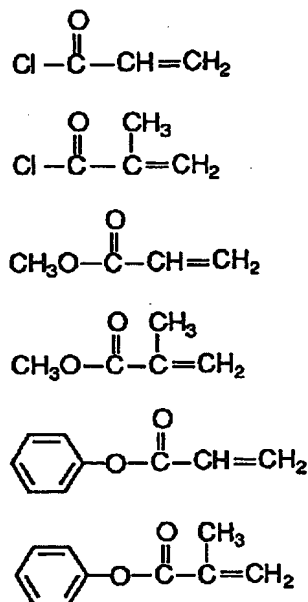
【化16】



【0037】上記の一般式 [VIII] 中、 R^4 は、前記一般式 [I] におけるのと同義であり、 Y は、ハロゲン原子、炭素数1～8のアルコキシ基またはフェノキシ基を表す。また、上記の一般式 [VIII] で表される化合物の具体例としては、例えば、下記の化合物が挙げられる。

【0038】

【化17】



10

【0039】前記の一般式 [VI] で表されるポリエステルアルコールと一般式 [VII] で表される化合物との反応は、ウレタン結合生成反応であり、両者は等モルの割合で反応させられる。反応は、無触媒でも進行するが、反応速度を速めるため、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジオクトエート、ジブチルスズメルカプチドのようなスズ触媒を使用してもよい。

【0040】前記の一般式 [VI] で表されるポリエステルアルコールと一般式 [VIII] で表される化合物との反応は、縮合反応またはエステル交換反応であり、両者は等モルの割合で反応させられる。縮合反応を採用する場合は、ハロゲン化水素が副生するため、3級アミンのような脱酸剤の存在下または不活性ガス気流下に反応を行なってもよい。エステル交換反応を採用する場合は、公知のエステル交換触媒、例えば、塩酸や硫酸などの鉱酸、亜鉛、カルシウム、マグネシウム等の金属塩、チタンテトラブトキシド等の金属アルコキシドを使用してもよい。

【0041】上記の反応は、何れも無溶媒で行い得るが、必要に応じて溶媒を使用してもよい。溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、四塩化炭素などが挙げられる。そして、反応温度は通常0～200℃、反応時間は通常30分から50時間の範囲である。

【0042】(前記の一般式 [IVa] で表されるビニル単量体について) 一般式 [IVa] 中、 R^6 は水素原子またはメチル基を表し、 Xa は4級アンモニウム塩または金属塩を有するイオン性残基を表す。一般式 [IVa] で表されるビニル単量体は、従来公知のラジカル重合性モノマーである。斯かるビニル単量体としては、アニオン

性またはカチオン性のイオン性残基を有するビニル単量体、または、重合後に容易にイオン性基を導入し得るビニル単量体であれば特に制限はない。

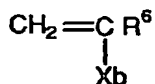
【0043】カチオン性基を有するビニル単量体としては、例えば、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジェチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジプロピルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジイソプロピルアミノ（メタ）アクリレート、ジブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジェチルアミノビニルサルファイド、ジェチルアミノエチルビニルエーテル、ビニルベンジル-N, N'-ジメチルアミン、ビニルピリジン、ビニルキノリン等の含窒素モノマーの4級化物などが挙げられる。

【0044】上記の4級化反応は、公知の手法により、第3級アミノ基に4級化剤を作用させて行うことが出来る。4級化剤としては、塩化水素、臭化水素、硫酸などの無機酸やベンジルククロライド、ベンジルプロマイド、メチルククロライド、メチルプロマイド等が挙げられる。4級化反応は、共重合の前後のいずれの段階で行ってもよい。

【0045】アニオン性基を有するビニル単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸、 α -クロル（メタ）アクリル酸、ビニルスルホン酸、スルホン化スチレン、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スルホメチル（メタ）アクリレート、2-スルホエチル（メタ）アクリレート、3-スルホエチル（メタ）アクリレート、3-スルホプロピル（メタ）アクリレート、アリルスルホン酸、1-フェニルビニルスルホン酸、アシッドホスホオキシエチル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-アミドホスホオキシプロピル（メタ）アクリレート、アシッドホスホオキシプロピル（メタ）アクリレート等のカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基を有するビニル系単量体、または、これらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、もしくは、ジメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン塩、テトラブチルホスホニウム塩などが挙げられる。

【0046】一般式【IVa】で表されるビニル単量体として、金属塩または有機塩を使用する場合は、相当するモノマーを直接重合に供してもよいが、重合した後に中和を行ってもよい。

【0047】イオン性残基を有する単量体として、特に*



【0054】（前記の一般式【IVb】で表されるビニル単量体について）一般式【IVb】中、 R^6 は水素原子またはメチル基を表し、Xbは炭素数4~20のパーフルオロアルキル基含有基を表す。一般式【IVb】で表されるビニル単量体は、従来公知のラジカル重合性モノマー

*好ましい単量体は、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジェチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジプロピルアミノエチル（メタ）アクリレートの4級アンモニウム塩および（メタ）アクリル酸の金属塩である。

【0048】（一般式【III】で表されるポリエステルマクロモノマーと一般式【IVa】で表されるビニル系単量体の共重合について）ポリエステルマクロモノマーとビニル系単量体とは、重量比で10:90~90:10の範囲、好ましくは、20:80~80:20の範囲で共重合させられる。ビニル系単量体の比率が10未満の場合は、帯電防止性の優れた共重合体が得られず、また、ビニル系単量体の比率が90を超える場合は、得られる共重合体のバインダー樹脂への親和性が悪くなる。

【0049】上記の共重合は、通常のラジカル重合法で容易に行うことが出来る。ラジカル重合開始剤としては、アゾ化合物、過酸化物などが使用され、その使用割合は、通常、0.1~10重量%とされる。反応温度は0~200℃、反応時間は1~24時間とされる。また、重合度を調節するために、アルキルメルカプタン等の連鎖移動剤を使用することも出来る。重合法は、ラジカル重合で通常採用される、塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合などの何れの重合法を採用してもよい。

【0050】共重合体（a）は、メチルエチルケトン/メタノール（7/3）混合溶媒を使用し、濃度0.5g/dl、温度25℃の条件下に測定した極限粘度 η_{inh} が0.02以上でなければならない。共重合体の極限粘度が0.02より低い場合は、高分子量化したことによる利点が失われ、樹脂基材から共重合体がブリードアウトし易くなり帯電防止性能が低下する。

【0051】共重合体（b）は、前記の一般式【I】、【IIb】で表される繰返し単位から成り、【I】と【IIb】の比率が重量比で10:90~90:10の範囲にあり、且つ、極限粘度 η_{inh} が0.02以上の共重合体である。

【0052】共重合体（b）は、通常、前記一般式【II I】で表されるポリエステルマクロモノマーと下記一般式【IVb】で表されるビニル系単量体をラジカル開始剤の存在下に共重合させることによって得られる。

【0053】

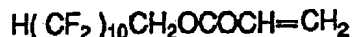
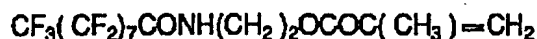
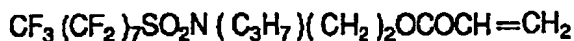
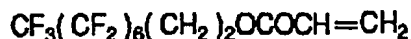
【化18】

【IVb】

である。

【0055】パーフルオロアルキル基含有基ビニル単量体としては、例えば、下記のポリフルオロアルキル基含有（メタ）アクリレートが挙げられる。

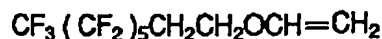
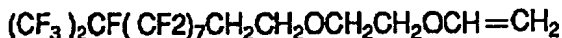
【0056】



【0057】また、パーフルオロアルキル基含有基ビニル単量体としては、例えば、下記のポリフルオロアルキル基含有ビニルエーテルが挙げられる。

【0058】

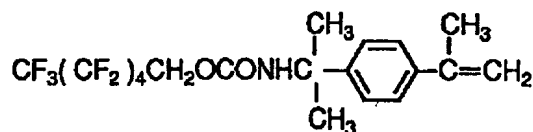
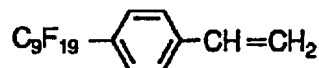
【化20】



【0059】更にまた、パーフルオロアルキル基含有基ビニル単量体としては、例えば、下記のポリフルオロアルキル基置換（ α -メチル）スチレン、 $\text{CHF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CHCl}=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CHF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}=\text{CH}_2$ 等の含フッ素ビニルモノマーが挙げられる。

【0060】

【化21】



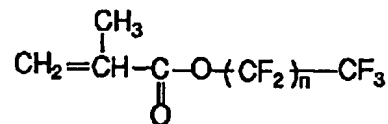
30



【0061】本発明において、特に好ましいパーフルオロアルキル基含有基ビニル単量体は下記のパーフルオロ（メタ）アクリレートである。下記の式中、 n は6～10の整数を表す。

【0062】

【化22】



【0063】（一般式【III】で表されるポリエステルマクロモノマーと一般式【IVb】で表されるビニル系単量体の共重合について）前記一般式【III】で表されるポリエステルマクロモノマーと前記一般式【IVb】で表されるビニル系単量体の共重合は、前記一般式【III】で表されるポリエステルマクロモノマーと前記一般式【IVa】で表されるビニル系単量体の共重合と同様に行うことが出来る。そして、ポリエステルマクロモノマー

とビニル系単量体とは、重量比で10:90~90:10の範囲、好ましくは、20:80~80:20の範囲で共重合させられる。ビニル系単量体の比率が10未満の場合は、撥水性の優れた共重合体が得られず、また、ビニル系単量体の比率が90を超える場合は、得られる共重合体のバインダー樹脂への親和性が悪くなる。

【0064】共重合体(b)は、メチルエチルケトン/メタノール(7/3)混合溶媒を使用し、濃度0.5g/dl、温度25℃の条件下に測定した極限粘度 η_{inh} が0.02以上でなければならない。共重合体の極限粘度が0.02より低い場合は、高分子量化したことによる利点が失われ、樹脂基材から共重合体がブリードアウトし易くなり撥水性能が低下する。

【0065】バインダー樹脂(c)は、熱可塑性樹脂、ウレタン硬化型樹脂、紫外線硬化型樹脂の中から選ばれる1種または2種以上のバインダー樹脂が好適である。上記の熱可塑性樹脂としては、溶媒に可溶であれば特に制限はなく、本発明の共重合体組成物を塗布する樹脂基材の種類に応じて適宜選択すればよい。熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリ

アミド、ポリアクリル酸エステル、ポリウレタン等が挙げられる。

【0066】塗膜性能として、より高い強度、耐薬品性などが要求される共重合体組成物の場合は、バインダー樹脂として熱硬化性樹脂の使用が効果的である。すなわち、ウレタン工業で一般に使用されるポリオール類に本発明の共重合体組成物を混合し、更に、イソシアナート化合物を含む硬化剤と混合させた後、樹脂基材に塗布し、硬化、乾燥すれば、より耐摩耗性に優れた耐久性の高い塗膜を形成させることが出来る。この際、ウレタン

工業で一般に使用される溶媒および硬化触媒などの添加剤を使用してもよい。

【0067】また、塗膜性能として、速乾性で高い硬度が要求される共重合体組成物の場合は、バインダー樹脂として紫外線硬化樹脂の使用が効果的である。すなわち、公知の紫外線硬化型樹脂組成物に本発明の共重合体組成物を配合し、樹脂基材に塗布後、常法に従って紫外線で硬化させることにより、短時間で表面性のよい塗膜を形成させることが出来る。紫外線硬化型樹脂としては、特に制限はなく、例えば、ブチルアクリレート、テ

トラヒドロフルフリルアクリレート、ビニルピロリドン等の単官能モノマー、ポリウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート等の多官能オリゴマーが挙げられる。

【0068】本発明の共重合体組成物は、上記の各成分の含有量が、共重合体(a):10~90重量%、共重合体(b):0.1~10重量%、バインダー樹脂(c):5~90重量%(但し、各成分の合計量は100重量%)であることが必要である。共重合体(a)の含有量が10重量%未満の場合は十分な帯電防止性能が

得られず、共重合体(b)の含有量が0.1重量%未満の場合は十分な撥水性が得られない。そして、共重合体(a)及び(b)の含有量が上記の範囲を超える場合またはバインダー樹脂(c)の含有量が上記の範囲未満の場合は、塗膜形成能が劣り、割れ、シワを発生する。共重合体(a)の好ましい含有量は、20~70重量%の範囲、共重合体(b)の好ましい含有量は、0.1~5重量%の範囲である。

【0069】次に、本発明の樹脂製品について説明する。本発明の樹脂製品は、前記の共重合体組成物の塗膜を樹脂製品の表面に形成して構成される。共重合体組成物の塗膜は、共重合体(a)及び(b)とバインダー樹脂(c)に対して共通の溶媒に共重合体組成物を溶解して樹脂基材に塗布したのち乾燥させることにより形成される。塗布法は、公知の方法、例えば、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、スピンコートディッピング法などを採用することが出来る。形成する塗膜の厚みは0.1~20 μ mの範囲がよい。塗膜の厚みが0.1 μ m未満では帯電防止性能が劣り、20 μ mを超える場合は得られる性能に対してコスト高となる。塗膜の厚みは1~10 μ mの範囲が好ましい。

【0070】本発明において、樹脂基材としては、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂の各種の製品、例えば、フィルムやシート等が挙げられる。熱可塑性樹脂としては、特に制限はなく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリスチレン-アクリロニトリル共重合体樹脂、ABS樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリウレタン樹脂などが挙げられる。

【0071】ポリアミド樹脂としては、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン11、ナイロン12等が挙げられる。ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート等が挙げられる。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂などが挙げられる。

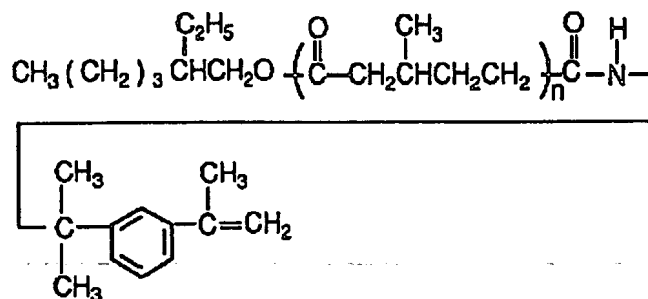
【0072】本発明の樹脂製品において、共重合体(a)及び共重合体(b)は、種々のバインダー樹脂と高い相溶性を示すため、均一な塗膜を形成する。従って、斯かる塗膜を形成したフィルム又はシートは、粘着性がなく、堅牢であり、耐久性に優れる。

【0073】

【実施例】次に、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、表面抵抗値の測定は、横河-HEWLETT-PACKARD社の2329A型絶縁抵抗計を使用し、測定電圧を100Vとし、25℃、50%RHの条件下に測定した。

【0074】参考例A(ポリエステルアルコールの合成)

乾燥窒素で十分置換した後、2-エチルヘキサノール 5.7 g と金属ナトリウム 0.1 g を仕込、攪拌して金属ナトリウムを溶解させた。次に、フラスコを 40℃ のオイルバスに浸漬し、攪拌しながら β-メチルーδ-バレロラクトン 50 g を滴下ロートより滴下した。1 時間後、攪拌を停止し、フラスコの内容物を取り出し、精製したクロロホルム 500 ml に溶解した。得られた溶液を 500 ml の脱イオン水中に投入し、洗浄を行い、クロロホルム層を分液した。斯かる洗浄をもう一度繰り返した後、クロロホルム溶液から減圧下に溶媒を留去し、無色透明のポリエステルアルコールを得た。ポリエステルアルコールの水酸基価は、58.6 KOHmg/g、*



【0077】参考例C (ポリエステルアルコールの合成)

参考例Aにおいて、β-メチルーδ-バレロラクトンをε-カプロラクトンに変更した以外、参考例Aと同様の方法でポリエステルアルコールを得た。得られたポリエステルアルコールの水酸基価は、56.78 KOHmg/g、酸価は、0.50 KOHmg/g であった。

【0078】参考例D (ポリエステルマクロモノマーの合成)

攪拌翼、還流冷却器を備えた反応器に参考例Cで合成したポリエステルアルコール 20.00 g、m-イソプロペニルーα, α'-ジメチルベンジルイソシアナート 4.11 g、ジブチルスズジオクテート (1 重量%トルエン溶液) 0.12 g を仕込み、80℃ に加温して9 時間反応を行い、カプロラクトンをベースとするマクロモノマーを合成した。

【0079】参考例E (共重合体 (a) : 高分子量帯電防止剤の合成)

攪拌翼、還流冷却器、ガス導入口を備えたフラスコに参考例Bで合成したポリエステルマクロモノマー 10.0 g、メタアクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド 10.0 g、アゾビスイソブチロニトリル 0.2 g 及びイソピロピルアルコール 40 g を仕込み、窒素気流下、70℃ で8 時間重合した。重合後、反応液をヘキサン中に投入し、生成物を析出させ乾燥した。収率は83% であった。得られた共重合体の極限粘度 η_{inh} は 0.15 dl/g であった。

【0080】参考例F (共重合体 (a) : 高分子量帯電防止剤の合成)

【0075】参考例B (ポリエステルマクロモノマーの合成)

攪拌翼、還流冷却器を備えた反応器に参考例Aで合成したポリエステルアルコール 20.00 g、m-イソプロペニルーα, α'-ジメチルベンジルイソシアナート 4.25 g、ジブチルスズジオクテート (1 重量%トルエン溶液) 0.12 g を仕込み、80℃ に加温して9 時間反応を行った。生成物のIRスペクトルとH-NMRの測定結果から、以下のような構造のポリエステルマクロモノマーが得られたことを確認した。

【0076】

【化23】

攪拌翼、還流冷却器、ガス導入口を備えたフラスコに参考例Dで合成したポリエステルマクロモノマー 40.0 g、メタクリル酸 17.0 g、アゾビスイソブチロニトリル 0.6 g 及びイソピロピルアルコール 85 g を仕込み、窒素気流下、70℃ で8 時間重合した。重合後、イソピロピルアルコールを留去し、減圧乾燥した。得られた共重合体の極限粘度 η_{inh} は 0.11 dl/g であった。上記の共重合体 20 g をメチルエチルケトン/メタノールの 9/1 混合溶媒 200 g に溶解し、5 重量% KOHメタノール溶液 41.6 g を添加し、室温で1 時間攪拌した。反応後、溶媒を減圧で留去し、22 g の共重合体を得た。

【0081】参考例G (共重合体 (b) : 高分子量撥水剤の合成)

攪拌翼、還流冷却器、ガス導入口を備えたフラスコに参考例Bで合成したポリエステルマクロモノマー 10.0 g、パーフルオロヘキシルアクリレート 18.0 g、n-ブチルアクリレート 4.4 g、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート 0.3 g 及び酢酸ブチル 32.3 g を仕込み、窒素気流下、105℃ で7 時間重合した。重合後、溶媒をエバポレータで除去し、更に、65℃ で減圧乾燥した。得られた共重合体の極限粘度 η_{inh} は 0.13 dl/g であった。

【0082】参考例H (ランダム共重合体の合成)

攪拌翼、還流冷却器、ガス導入口を備えたフラスコにメチルメタアクリレート 10.0 g、メタアクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド 10.0 g、アゾビスイソブチロニトリル 0.9 g を仕込み、更に、溶媒としてトルエン 13 g とn-ヘキサン 7 g を

10

30

40

50

加えて均一溶液とした後、窒素気流下、80℃で8時間重合を行った。重合後、反応液をメタノール中に投入し、生成物を析出させ、メタノールで十分洗浄したのち乾燥した。収率は、ほぼ100%であった。

【0083】参考例I（ランダム共重合体の合成）

攪拌翼、還流冷却器、ガス導入口を備えたフラスコにメチルメタアクリレート10.0g、パーフルオロヘキシルアクリレート18.0g、n-ブチルアクリレート4.4g、t-ブチルパーオキシソプロピルカーボネート0.3g及び酢酸ブチル32.3gを仕込み、窒素気流下、105℃で8時間重合した。重合後、溶媒をエバポレータで除去し、更に、65℃で減圧乾燥した。収率は、ほぼ100%であった。

【0084】参考例J（バインダー樹脂の合成）

攪拌翼、還流冷却器、ガス導入口を備えたフラスコにメタクリル酸メチル200g、メタクリル酸ブチル200g、アゾビスイソブチロニトリル6.1g及びテトラヒドロフラン1223gを仕込み、窒素気流下、65℃で7時間重合した。重合後、溶媒をエバポレータで除去し、更に、65℃で減圧乾燥した。収率は、ほぼ100%であった。

【0085】実施例1

参考例Eで得られた共重合体(a)（高分子量帯電防止剤）3g、参考例Gで得られた共重合体(b)（高分子量撥水剤）0.1g及び参考例Jで得られたバインダー樹脂7gとを均一に混合して本発明の共重合体組成物を得た。この共重合体組成物をメチルエチルケトン/メタノールの9/1混合液に濃度10重量%となるように溶解して塗布液を調整し、#8のバーコーターを使用してポリエチレンテレフタレートシート（三菱化成社製）上に2mm厚さとなるように塗布し、120℃で2分間加熱乾燥して塗膜を形成した。塗膜の表面抵抗値は、 $7.5 \times 10^8 \Omega/\square$ であり、この値は5分間の水洗後も変化がなかった。また、塗膜の接触角は、118°であり、この値は40℃の温水にて5時間洗浄後も変化がなかった。

【0086】実施例2

実施例1で使用したと同様の塗布液（共重合体組成物の濃度10重量%）1.5gとウレタンアクリレート系紫外線硬化型樹脂（50重量%メチルエチルケトン溶液、三菱化成社製「PR-202」）3.5gを混合し、#5のバーコーターでABS樹脂シート上（モンサント化*

*成社製）に塗布し、120W/cmの紫外線ランプを12秒間照射して硬化させて塗膜を形成した。塗膜の表面抵抗値は、 $7.0 \times 10^8 \Omega/\square$ であり、接触角は、117°であった。

【0087】実施例3

参考例Fで得られた共重合体(a)（高分子量帯電防止剤）3g、参考例Gで得られた共重合体(b)（高分子量撥水剤）0.1g及び参考例Jで得られたバインダー樹脂7gとを均一に混合して本発明の共重合体組成物を得た。この共重合体組成物をメチルエチルケトン/メタノールの9/1混合液に濃度10重量%となるように溶解して塗布液を調整し、#8のバーコーターを使用してナイロンシート（三菱化成社製）上に2mm厚さとなるように塗布し、120℃で2分間加熱乾燥して塗膜を形成した。塗膜の表面抵抗値は、 $8.0 \times 10^8 \Omega/\square$ であり、接触角は、118°であった。

【0088】実施例1において、ポリエチレンシートの代わりに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂シート（油化シェルエポキシ社製）を使用した以外は、実施例1と同様の方法で塗膜を形成した。塗膜の表面抵抗値は、 $7.8 \times 10^8 \Omega/\square$ であり、接触角は、117°であった。

【0089】比較例1

参考例Hで得られたランダム共重合体3g、参考例Iで得られたランダム共重合体0.1g及び参考例Jで得られたバインダー樹脂7gとを均一に混合して比較のための共重合体組成物を得た。この共重合体組成物を実施例1と同様にしてポリエチレンテレフタレートシート（三菱化成社製）上に2mm厚さとなるように塗布し、120℃で2分間加熱乾燥して塗膜を形成した。塗膜の表面抵抗値は、 4.0×10^{14} であり、接触角は、95°であった。また、塗膜はやや白濁し

【0090】

【発明の効果】以上説明した本発明によれば、樹脂製品に対して高い帯電防止性と撥水性とを長期的に付与することが出来、且つ、樹脂製品からのブリードアウトが少なく、しかも、光学特性と機械的特性にも優れた共重合体組成物および当該組成物を塗布した樹脂製品が提供される。本発明の樹脂製品は、電気製品のハウジング、床材、各種フィルム製品など、静電気による弊害や水分の付着を嫌うあらゆる製品に好適に使用出来る。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶

C09D 5/00

133/04

C09K 3/16

識別記号

PPM

PFY

庁内整理番号

6904-4J

7921-4J

B

F I

技術表示箇所

(14)

特開平6-157870

// C08F 299/04
C09K 3/18

MRT 7442-4J
101 8318-4H